

in Form farbloser Krystalle ausfiel, die abgesaugt und getrocknet wurden. Es zeigte die gleichen Eigenschaften wie das Brom-nitro-anilino-butanol-Chlorhydrat, indem es sich ebenfalls in wäßriger Lösung zersetzte.

0.1346 g Sbst. verbrauchten 3.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClBr}$. Ber. Cl 10.97. Gef. Cl 10.02.

7. 1-Nitro-1-pentin, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$, durch Einwirkung von Diäthylamin auf 1-Brom-1-nitro-1-amylen: 9.7 g Brom-nitro-amylen wurden in 50 ccm Äther gelöst und mit einer Lösung von 3.7 g Diäthylamin in 40 ccm Äther 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht wobei sich Diäthylamin-Bromhydrat in farblosen Blättchen abschied. Diese wurden abgesaugt und die ätherische Lösung nach Zusatz von weiteren 3.7 g Diäthylamin in 30 ccm Äther nochmals 8 Stdn. zum Sieden erhitzt, um eine quantitative Abspaltung von Bromwasserstoff zu erreichen. Nunmehr filtrierten wir das ausgeschiedene Diäthylamin-Bromhydrat ab und verdampften den Äther, sowie das überschüssige Diäthylamin. Hierbei hinterblieb das 1-Nitro-1-pentin als dunkelrot gefärbtes, dickflüssiges Öl von stechendem Geruch, das bei der Destillation im Vakuum verpuffte und daher nicht gereinigt werden konnte.

0.1083 g Sbst.: 10.75 ccm N (21°, 756 mm). — 0.2124 g Sbst. in 14.1 g Benzol: $\Delta = 0.585^{\circ}$.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 12.39, Mol.-Gew. 113. Gef. N 11.46, Mol.-Gew. 131.3.

92. Heisaburo Kondo und Eiji Ochiai: Über die Konstitution des Dihydro-thebakodins bzw. des Dehydroxy-tetrahydro-kodeins und des β -Tetrahydro-desoxy-kodeins.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Kaiserl. Universität zu Tokio.]
(Eingegangen am 23. Januar 1930.)

Es ist bekannt, daß das Dihydro-thebakdin, das von Speyer und Siebert¹⁾ durch elektrolytische Hydrierung des Dihydro-thebainons erhalten wurde, sich in chemischer und physikalischer Beziehung ganz analog verhält wie das Dehydroxy-tetrahydro-kodein von Mannich und Löwenheim²⁾ und das β -Tetrahydro-desoxy-kodein von Freund³⁾, die bei der Reduktion des β -bzw. α -Chlorokodids mit Pd-Wasserstoff oder nacheinander mit Zink-Alkohol und Pd-Wasserstoff entstehen.

Die drei Substanzen haben die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}_2$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und schmelzen bei 148—150°. Sie sind unlöslich in Ätzalkali; wenn man aber zu einer wäßrigen Lösung ihrer salzauren Salze einen Überschuß an Kalilauge auf einmal hinzufügt, so bemerkt man gleich, daß die zunächst freigemachte Base sich sofort in Kalilauge löst, sich aber nach einiger Zeit, falls erwärmt wird, schnell in tafelförmigen Krystallen wieder abscheidet. Die Base zeigt die Diazoreaktion und gibt eine blaßgrüne Eisenreaktion, die mit der Zeit immer tiefer grün wird.

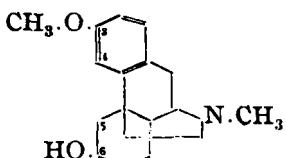
Speyer und Siebert nahmen an, daß die Phenol-Gruppe des Dihydro-thebainons in C₄-Stellung im Dihydro-thebakdin fortreduziert und die CO-Gruppe in C₆ zu einer CH(OH)-Gruppe umgeformt worden ist. Mannich und Löwenheim haben sich des weiteren für die Speyersche These ausgesprochen, daß die Sauerstoff-Brücke des β -Chlorokodids zwischen

¹⁾ B. 54, 1519 [1921].

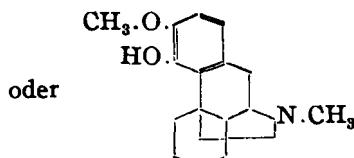
²⁾ Arch. Pharmaz. 258, 314.

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 101, 26.

C_4 und C_5 im Dehydroxy-tetrahydro-kodein fortreduziert und die $CHCl$ -Gruppe in C_6 zu einer $CH(OH)$ -Gruppe verseift worden sei, da die Substanz in Ätzkali unlöslich und weder acylierbar noch alkylierbar war. Freund nahm dagegen an, daß die Sauerstoff-Brücke des α -Chlorokodids bei der Reduktion unter Neubildung einer Phenol-Gruppe in C_4 ein Mol. Wasserstoff aufnimmt und die $CHCl$ -Gruppe zu einer CH_2 -Gruppe reduziert wird. Freund bestätigte weiter den phenolischen Charakter des β -Tetrahydro-desoxy-kodeins durch die Darstellung eines Methyl-jodmethylates, das durch die Behandlung der Substanz nacheinander mit Dimethylsulfat und Jodkalium in alkalischer Lösung entsteht. Also muß die Konstitution der drei genannten Substanzen sich durch eine der beiden nachstehenden Formeln ausdrücken lassen:

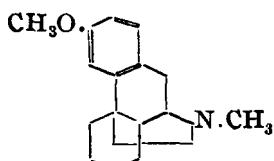


Speyer und Siebert,
Mannich und Löwenheim.

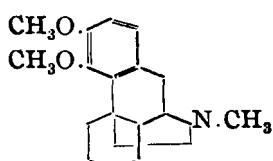


Freund.

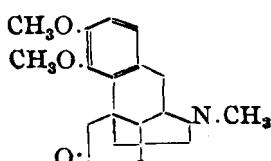
Da das Desoxy-tetrahydro-sinomenin, das durch die Clemmensen'sche Zink-amalgam-Reduktion des Sinomenins von uns⁴⁾ dargestellt wurde, als der optische Antipode des Dihydro-thebakodins mit diesem gleich konstituiert sein muß, so ließ sich die Frage durch Erforschung der Konstitution unserer Base gleichzeitig auch für die Speyersche Base entscheiden. Die Entscheidung ist zugunsten der Freudschen Auffassung gefallen. Wenn man nämlich das Desoxy-tetrahydro-sinomenin (I) nacheinander mit Dimethylsulfat und Jodkalium in alkalischer Lösung behandelt, so fällt ein Methyl-jodmethylether (II) aus. Letzteres ist identisch mit einer Verbindung, die man auf ganz analogem Wege erhält, wenn man das in C_4 -Stellung methylierte Dihydro-sinomenin (III) mit Zink-amalgam reduziert und mit Methyljodid behandelt. Es muß also im Desoxy-tetrahydro-sinomenin, und somit auch im Dihydro-thebakodin, die Hydroxylgruppe in C_4 -Stellung enthalten sein:



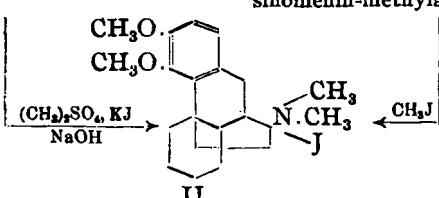
I.



Desoxy-tetrahydro-sinomenin-methylether



III.



⁴⁾ A. 470, 224.

Somit können wir nunmehr die drei genannten Substanzen: Dihydro-thebakodin, Dehydroxy-tetrahydro-kodein und β -Tetrahydro-desoxy-kodein in einer einzigen Formel zusammenfassen; wir wollen sie jetzt, im Gegensatz zu den bisherigen Benennungen, als „Dihydro-thebainan“ bezeichnen.

Beschreibung der Versuche.

I. Methyl-sinomenin.

Drehungsvermögen: 0.1972 g Sbst. in 10 ccm Aceton ($l = 2$ dm): $\alpha_D^{11} = -0.87^\circ$; $\alpha_D^{11} = -44.12^\circ$.

2. Dihydro-methyl-sinomenin.

4.5 g Methyl-sinomenin wurden in einer verd.-essigsäuren Lösung mit Pd-Tierkohle (4 ccm 1-proz. $PdCl_2$ -Lösung + 0.5 g Tierkohle) katalytisch hydriert; hierbei wurden 350 ccm Wasserstoff absorbiert. Die abfiltrierte Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Alkalisch-machen mit Alkalicarbonat mit Chloroform geschüttelt und der Chloroform-Auszug mit Äther gereinigt. Hierbei blieb stets eine sirupöse Base zurück, die sich weder aus Äther oder Aceton, noch aus Methyl- oder Äthylalkohol krystallinisch abschied. Sie ist unlöslich in Ätzkali und zeigt keine Diazoreaktion. Ihr Hydrochlorid schmilzt bei 150° unter Aufschäumen.

Analysen des Hydrochlorides: 0.1840 g Sbst.: 0.0157 g H_2O .

$C_{20}H_{27}NO_4$, $HCl + 2H_2O$. Ber. H_2O 8.64. Gef. H_2O 8.67.

0.1065 g Sbst. (bei 110° im Vakuum getrocknet): 0.2434 g CO_2 , 0.0678 g H_2O . — 0.1683 g Sbst.: 0.0633 g $AgCl$.

$C_{20}H_{27}NO_4$, HCl . Ber. C 62.88, H 7.39, Cl 9.29. Gef. C 62.41, H 7.13, Cl 9.31.

Semicarbazon der Base: Nadeln vom Schmp. 220° (unter Aufschäumen).

0.0924 g Sbst.: 10.3 ccm N (15° , 768 mm).

$C_{21}H_{30}N_4O_4$. Ber. N 13.9. Gef. N 13.3.

Drehungsvermögen des krystallwasser-haltigen Hydrochlorids der Base: 0.2140 g Sbst. in 20 ccm Wasser ($l = 2$ dm): $\alpha_D^{11} = +0.75^\circ$; $[\alpha]_D^{11} = +35.05^\circ$.

3. Desoxy-tetrahydro-sinomenin-methyläther.

Das Dihydro-methyl-sinomenin-Hydrochlorid wurde in ganz gleicher Weise wie das Sinomenin³⁾ mit Zink-annalgain in stark salzsaurer Lösung reduziert. Die aus ihrer Äther-Lösung erhaltene Base war ein gelblicher Sirup, der keine Diazoreaktion zeigte.

Das jodwasserstoffsaure Salz der Base bildet Nadeln vom Schmp. $104-106^\circ$.

0.1318 g Sbst. in 20 ccm Wasser ($l = 2$ dm): $\alpha_D^{11} = +0.25^\circ$; $[\alpha]_D^{11} = +20.53^\circ$.

0.1197 g Sbst.: 0.0019 g H_2O . — 0.1344 g Sbst.: 0.0053 g H_2O . — 0.1308 g Sbst.: 0.0052 g H_2O .

$C_{19}H_{27}NO_2$, $HJ + H_2O$. Ber. H_2O 4.02. Gef. H_2O 4.09, 3.94, 3.98.

0.1148 g Sbst. (bei $70-90^\circ$ im Vakuum getrocknet): 0.2223 g CO_2 , 0.0695 g H_2O . — 0.1254 g Sbst.: 0.0677 g AgJ .

$C_{19}H_{27}NO_2$, HJ . Ber. C 53.1, H 6.68, J 29.57. Gef. C 52.83, H 6.77, J 29.12.

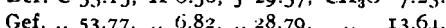
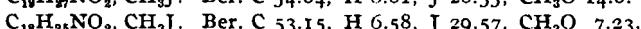
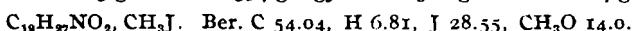
Das Desoxy-tetrahydro-sinomenin-methyläther-Jodmethyletat schmilzt bei $257-258^\circ$ unter Aufschäumen.

³⁾ A. 470, 242.

4. Desoxy-tetrahydro-sinomenin-methyläther-Jodmethyleat.

2 g Desoxy-tetrahydro-sinomenin wurden in 60 ccm 10-proz. Natronlauge suspendiert; dann wurde bei 45—50° unter dauerndem Umrühren Dimethylsulfat tropfenweise hinzugefügt, das sich nach und nach löste, während sich die Lösung rot färbte. Setzt man zu der abfiltrierten Flüssigkeit konz. Jodkalium-Lösung hinzu, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der beim Umlösen aus Äther in Säulen vom Schmp. 257 bis 258° verwandelt wird. Diese geben, mit dem aus dem Desoxy-tetrahydro-sinomenin-methyläther erhaltenen Jodmethyleat zusammengeschmolzen, keine Schmelzpunkts-Erniedrigung, während sie, im Gegensatz hierzu, mit dem Desoxy-tetrahydro-sinomenin-Jodmethyleat zusammen erhitzt, schon bei 246° schmelzen.

Analysen des Methyläther-Jodmethyleates: 0.1062 g Sbst.: 0.2093 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1115 g Sbst.: 0.0594 g AgJ. — 0.1566 g Sbst.: 0.1614 g AgJ.



93. M. Busch und Robert Kämmerer: Zur Kenntnis der Oxim-Isomerie.

[Aus d. Institut für angewandt. Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. Januar 1930.)

In zwei bemerkenswerten Abhandlungen hat Theodora P. Raikowa¹⁾ kürzlich berichtet, daß bei allen Oximen, deren Carbonyl-Kohlenstoff unmittelbar mit einer Methyl- oder Methylengruppe verbunden, Isomerie nicht auftrete, da in diesen Fällen die Molekel sich stets in die Form des Oxamins, des „Pseudo-oxims“, einstelle:



In der Eisenchlorid-Reaktion der Hydroxamsäure (Rotfärbung) hat die Verfasserin ein einfaches Mittel entdeckt, um die Oxamin-Form II zu erkennen, und sie findet bei einer größeren Anzahl von Ketoximen, in denen die Bedingung zur Einstellung in die Oxamin-Form gegeben, ihre Regel bestätigt. Merkwürdigerweise scheinen Raikowa die bekannten Arbeiten Meisenheimers und seiner Schüler und speziell die über stereoisomere Acetophenon-oxime²⁾ ganz entgangen zu sein, sie hätte sonst erkennen müssen, daß die Dinge nicht ganz so einfach liegen, wie sie annimmt.

Wir sind nun hinsichtlich der Umstellung gewisser Ketoxime in die desmotrope Form auf anderem Wege zu einer ähnlichen Folgerung wie Raikowa gekommen, und zwar haben wir feststellen können, daß bei Acetophenon-oximen, die entgegen der Raikowaschen Regel in 2 Isomeren auftreten, nicht Stereoisomerie, sondern ein typischer Fall von Desmotropie vorliegt. Die fraglichen Isomeren wurden gelegentlich der Arbeiten

¹⁾ B. 62, 1626, 2142 [1929].

²⁾ A. 446, 207 und B. 60, 1739 [1927].